

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.1.2004

10/542641

Rec'd PCT/PTO 19 JUL 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月20日

RECEIVED

05 MAR 2004

出願番号
Application Number: 特願2003-010783

[ST. 10/C]: [JP2003-010783]

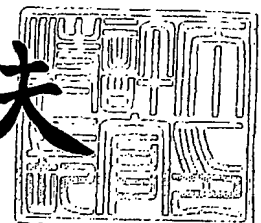
出願人
Applicant(s): 帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P36481
【提出日】 平成15年 1月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09C 1/44
C08J 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 豊開 真之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 大森 智

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

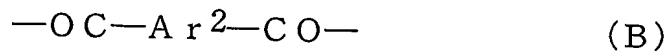
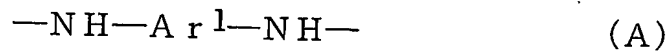
【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素繊維 100 重量部に対して 0.01～100 重量部の全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維。

【請求項 2】 該炭素繊維がカーボンナノチューブである請求項 1 記載の炭素繊維。

【請求項 3】 該全芳香族縮合系高分子が下記一般式 (A) 及び (B)



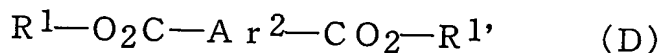
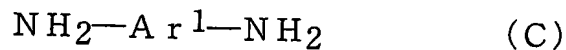
[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を表わす。] からなり、

下記数式 (1)

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \quad (1)$$

[上記 (1) 式中 a は一般式 (A) で表される芳香族ジアミンの繰返し単位の数であり、b は一般式 (B) で表される芳香族ジカルボン酸の繰返し単位の数である。] を満足する全芳香族ポリアミドである請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維。

【請求項 4】 該全芳香族ポリアミドが下記一般式 (C) で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも 1 種、下記一般式 (D) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルの少なくとも 1 種を、



[R¹, R^{1'} は各々独立に炭素数 6～20 の芳香族基を、Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を表す。]

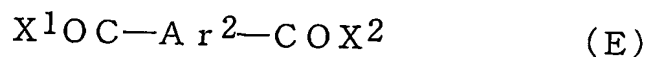
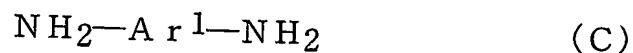
下記数式 (2)

$$0.8 \leq c/d \leq 1.2 \quad (2)$$

[上記式中 c は上記一般式 (C) で表される芳香族ジアミン、d は上記一般式 (D) で表される芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル、の各仕込みモル数であ

る。] を満足する割合で加熱反応させることにより得られる全芳香族ポリアミドである請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の炭素繊維。

【請求項 5】 該全芳香族ポリアミドが下記一般式 (C) で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも 1 種、下記一般式 (E) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアシルハライドとを



[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を、X¹, X²はハロゲンを表す。]

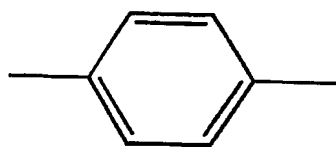
下記数式 (3)

$$0.8 \leq c/e \leq 1.2 \quad (3)$$

[上記式中 c は上記一般式 (C) で表される芳香族ジアミン、e は上記一般式 (E) で表される芳香族ジカルボン酸ジアシルハライドの各仕込みモル数である。] を満足する割合で反応させることにより得られる全芳香族ポリアミドである請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の炭素繊維。

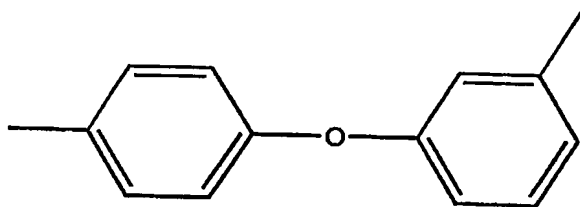
【請求項 6】 Ar¹が

【化 1】



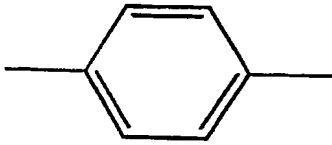
及びまたは

【化 2】



Ar²が

【化 3】

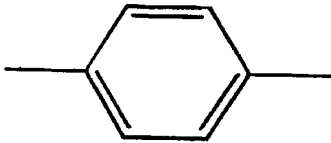


である請求項 3 ～ 6 の何れか 1 項に記載の炭素繊維。

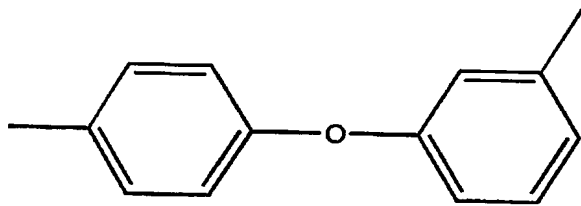
【請求項 7】 Ar¹が

及び

【化 4】



【化 5】



とからなる共重合体で有って、その共重合比が 1 : 0.8 ～ 1 : 1.2 である請求項 3 ～ 6 の何れか 1 項に記載の炭素繊維。

【請求項 8】 芳香族ポリアミドの重合前に、あらかじめ重合原料に炭素繊維を加え重合を行なうことを特徴とする芳香族ポリアミドで被覆された炭素繊維の製造方法。

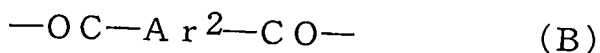
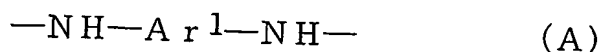
【請求項 9】 炭素繊維を硝酸、硫酸の混合溶液中で表面処理を行い得られた炭素繊維を用いる事の特徴とする請求項 8 記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 10】 炭素繊維をボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等の物理処理により炭素繊維を溶媒中であらかじめ分散させておき得られた炭素繊維

分散液を用いることを特徴とする請求項 8 記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 11】 該芳香族ポリアミドが

下記一般式 (A) 及び (B)



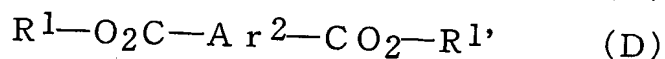
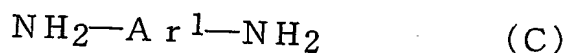
[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基を表わす。] からなり

下記数式 (4)

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \quad (4)$$

[上記数式 (4) 中、a は上記一般式 (A) で表される芳香族ジアミンの繰り返し単位、b は上記一般式 (B) で表される芳香族ジカルボン酸の繰り返し単位の各モル数である。] を満足する、全芳香族ポリアミドである請求項 8 ~ 10 の何れか 1 項に記載された炭素繊維の製造方法。

【請求項 12】 該全芳香族ポリアミドが下記一般式 (C) で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも 1 種、下記一般式 (D) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルの少なくとも 1 種を、



[R¹, R^{1'} は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の芳香族基を、Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基を表す。]

下記数式 (5)

$$0.8 \leq c/d \leq 1.2 \quad (5)$$

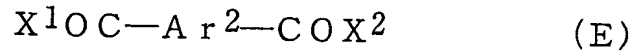
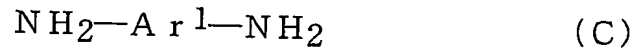
[上記数式 (5) 中、c は上記一般式 (C) で表される芳香族ジアミン、d は上記一般式 (D) で表される芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル、の各仕込みモル数である。] を同時に満足する割合で加熱反応させることにより得られるものであり、かつ反応前に炭素繊維 (N) を

$$0.001 \leq (n)/(x) \leq 100 \quad (6)$$

[式中、x は芳香族ジアミン (C)、芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル (D)、の重量部の総和を示し、(n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。]

を満足する割合で加え、得られた反応物を有機溶媒に溶かし炭素繊維成分をろ過、単離する請求項 11 に記載された炭素繊維の製造方法。

【請求項 13】 該全芳香族ポリアミドが下記一般式 (C) で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも 1 種、下記一般式 (E) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアシルハライドとを



[Ar¹, Ar², Ar⁴は各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を、X¹, X²はハロゲンを表す。]

下記数式 (7)

$$0.8 \leq c/e \leq 1.2 \quad (7)$$

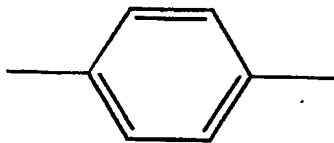
[上記数式 (7) 中、c は芳香族ジアミン (C)、e は芳香族ジカルボン酸ジアシルハライド (E) の各仕込みモル数である。] を同時に満足する割合で反応させることにより得られるものであり、かつ反応前に炭素繊維 (N) を

$$0.001 \leq (n)/(x') \leq 100 \quad (5)$$

[式中、x' は芳香族ジアミン (C)、芳香族ジカルボン酸ジアシルハライド (E) の重量部の総和を示し、(n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。] を満足する割合で加え、得られた反応物を有機溶媒に溶かし炭素繊維成分をろ過、単離する請求項 11 に記載された炭素繊維の製造方法。

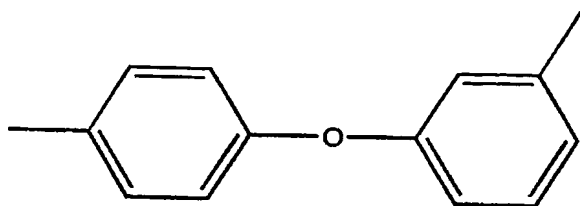
【請求項 14】 Ar¹が

【化 6】

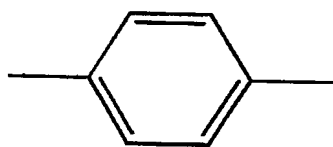


及びまたは

【化 7】

Ar²が

【化 8】



である請求項 11～13 の何れか 1 項に記載の炭素繊維の製造方法。

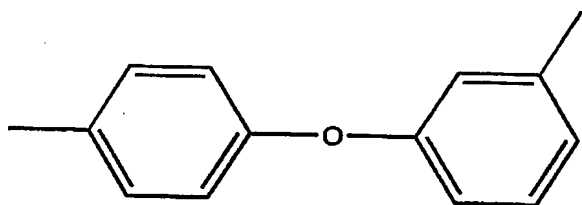
【請求項 15】 Ar¹が

【化 9】



及び

【化 10】



とからなる共重合体で有って、その共重合比が 1 : 0.8～1 : 1.2 である請求項 11～14 の何れか 1 項に記載の炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は全芳香族縮合系高分子で表面を被覆した炭素繊維、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維の表面をポリマーで被覆した報告例としては特開平3-287821号公報には極細炭素フィブリルの表面をポリスチレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸等のポリオレフィンで被覆し表面の濡れ性を改良したとの報告例が有る。

【0003】

特開平5-106163号公報には炭素繊維表面にカルボジイミド試薬を付着させポリアミド、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂との界面の接着性を改善するといった報告例が有る。

【0004】

また特開平6-322092号公報にはチタン酸カリウムウイスキー表面をオルガノポリシロキサンにて被覆しポリカーボネート樹脂界面との安定性を改善するといった報告例が有る。

【0005】

このほか公知の技術としてガラス繊維の表面をシランカップリング剤で表面処理しマトリックスで有るポリマーとの接着性を改善する事が知られている。

【0006】

【特許文献1】

特開平3-287821号公報

【0007】

【特許文献2】

特開平5-106163号公報

【0008】

【特許文献3】

特開平6-322092号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

炭素繊維と樹脂との組成物を製造する際、炭素繊維は樹脂、溶剤との接着性、親和性が悪く、組成物の機械強度の向上を達成する事が困難で有る。

【0010】

【課題を解決するための手段】

樹脂との親和性を向上させるため炭素繊維の表面をマトリックスである樹脂と相溶性の高い樹脂であらかじめ被覆したもの、及びその製造方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的内容すなわち炭素繊維およびその製造方法について詳述する。

【0012】

<炭素繊維について>

本発明において用いられる極細炭素繊維としては、直径が300nm以下、好ましくは0.3~250nm、さらに好ましくは0.4~100nmである。直径が0.3nm以下のものは実質的に製造が困難であり、300nm以上のものは溶媒中での分散の改善効果が少ないため好ましくない。

【0013】

またアスペクト比の好ましい値として上限の制限はないが現状の製品の点として10000以下、下限としては5.0以上さらには10.0以上、さらに好ましくは50.0以上である事が好ましい。

【0014】

極細炭素繊維の形状としてはグラフェンシートが円筒状あるいは円錐状に巻かれたもので、この円筒が単層のものでも複数の層からなるものでも構わない。またグラフェンシートがカップ状に積み重なったものでも構わない。すなわち本発明は、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カップスタック型カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンが好ましい。

【0015】

これら極細炭素繊維の製造方法としては従来既知の方法で製造され、気相流動法、触媒担持型気相流動法、レーザーアブレーション法、高圧一酸化炭素法、アーク放電法等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0016】

(炭素繊維の前処理)

また、炭素繊維を全芳香族ポリアミドで被覆する際、炭素繊維をあらかじめ物理処理、化学処理を施しておくことが好ましい。

【0017】

化学処理の好ましい例としては硝酸、硫酸の混合液、硫酸、過酸化水素の混合液を使用することが好ましく、超音波存在下で処理することがさらに好ましい。

【0018】

物理処理の好ましい例としてはボールミル、ビーズミル、超音波処理、強力なせん断処理等などが挙げられる。

【0019】

以下、本発明の具体的内容について、本発明で製造しようとする全芳香族ポリアミドについて詳述する。

【0020】

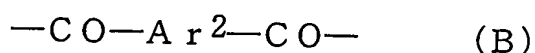
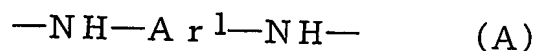
<全芳香族縮合系高分子について>

本発明の全芳香族縮合系高分子は分子鎖の構成単位が主に芳香族環からなる剛直性を持った直線状分子であり例えば、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリイミド、全芳香族ポリエステル、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリピリドビスイミダゾール、などが挙げられる。これらのなかでも全芳香族ポリアミドが好ましい。

【0021】

<全芳香族ポリアミドについて>

本発明の全芳香族ポリアミドは、実質的に下記構造式 (A) および (B) の各構成単位からなる全芳香族ポリアミドである。



[上記式 (A)、(B) において、 Ar^1 , Ar^2 は、各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を表わす。]

【0022】

上記一般式 (A) (B) の Ar^1 , Ar^2 は、各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を表わし、その具体例としては、メタフェニレン基、パラフェニレン基、オルトフェニレン基、オルトフェニレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、4, 4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 4'-ジフェニレンスルフィド基、4, 4'-ジフェニレンスルホン基、4, 4'-ジフェニレンケトン基、4, 4'-ジフェニレンエーテル基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基、メタキシリレン基、パラキシリレン基、オルトキシリレン基等が挙げられる。これらの芳香族基の水素原子のうち 1 つまたは複数がそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数 1～6 のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 5～10 のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数 6～10 の芳香族基で置換されていてもよい。なお、上記式 (A) 及び／又 (B) の構成単位が、2 種以上の芳香族基からなる共重合体であっても差し支えない。

【0023】

これらのうち、 Ar^1 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と 3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましい。 Ar^2 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好ましくパラフェニレン基がさらに好ましい。好適なポリマーとしては、具体的にはポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、またはこれらを主成分とする共重合全芳香族ポリアミドを例示することができる。

かつ各構成単位 (A)、(B) のモル数が下記数式 (1)

$$0.8 \leq a/b \leq 1.2 \quad (1)$$

[上記 (1) 式中 a は一般式 (A) で表される芳香族ジアミンの繰り返し単位のモル数であり、 b は一般式 (B) で表される芳香族ジカルボン酸の繰り返し単位

のモル数である。]

を満足する全芳香族ポリアミドが好ましい。

【0024】

これら全芳香族ポリアミドは溶液重合法、界面重合法、熔融重合法など従来公知の方法にて製造する事が出来る。ポリマーの重合度としては98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度 (inherent viscosity) η_{inh} が0.05~20 (dl/g) 好ましくは1.0~10 (dl/g) の間に有るものが好ましい。

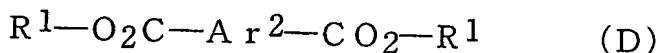
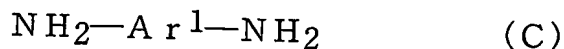
【0025】

<本発明の全芳香族ポリアミドの製造方法について>

上記の如き全芳香族ポリアミドは、本発明に従って次の[方法1]または[方法2]によって良好な生産性で工業的に製造することができる。

【0026】

[方法1] 下記一般式 (C) (D) (モノマー) を、所定割合で加熱反応させてポリマーを得る方法:



上記一般式 (C) (D) における Ar^1 、 Ar^2 、それぞれ全芳香族ポリアミドの組成に関して説明した Ar^1 、 Ar^2 と同じであり、また、一般式 (D) における R^1 、 $\text{R}^{1'}$ は各々独立に、炭素数6~20の1価の芳香族基を表わし、具体的にはフェニレン基、ナフタレン基、ビフェニレン基、イソプロピリデンジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基等である。これらの芳香族基の水素原子のうち1つまたは複数が各々独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5~10のシクロアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等で置換されていてもよい。これらのうち、 Ar^1 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3,4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基

と 3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましい。Ar²はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好ましくパラフェニレン基がさらに好ましい。

【0027】

上記【方法1】においては、各モノマー（反応成分）のモル数が上記数式（2）

$$0.8 \leq c/d \leq 1.2 \quad (2)$$

〔上記数式（2-2）中、cは芳香族ジアミン（C）、dは芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル（D）、の各仕込みモル数である。〕

を同時に満たすことが必要である。すなわち、c/dが0.8より小さい場合や1.2より大きい場合には、重合度の十分なポリマーを得ることが困難である。c/dの下限としては、0.9以上が適当であり、より好ましくは0.93以上、さらに好ましくは0.95以上である。また、c/dの上限としては、1.1以下が適当であり、より好ましくは1.07以下、さらに好ましくは1.05以下である。従って、本発明におけるc/dの最適範囲は $0.95 \leq c/d \leq 1.05$ ということができる。

【0028】

【方法1】において、反応は、溶媒中で行う反応、無溶媒の加熱溶融反応のいずれも採用できるが、例えば、後述する反応溶媒中で攪拌下に反加熱反応させるのが好ましい。反応温度は、100℃から380℃が好ましく、180℃から350℃がさらに好ましい。100℃より温度が低いと反応が進まず、380℃より温度が高いと反応させるジアミンの沸点以上になる、あるいは分解等の副反応が起こりやすくなるためである。反応時間は温度条件にもよるが、通常は1時間から数十時間である。反応は加圧下から減圧下で行うことができるが、通常は常圧下から減圧下で行う。好ましくは、生成するフェノール等のモノヒドロキシ化合物を留去しつつ、反応を行う。加熱溶融反応の場合は減圧下がよく、反応媒体を使用する場合は常圧下で反応させるのが適当である。

【0029】

反応は、通常、無触媒でも進行するが、必要に応じてエステル交換触媒を用い

てもよい。本発明で用いるエステル交換触媒としては三酸化アンチモンといったアンチモン化合物、酢酸第一錫、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジアセテートといった錫化合物、酢酸カルシウムのようなアルカリ土類金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属塩等、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸を例示することができる。また、反応時には酸化防止剤等の各種添加剤を併用することが好ましい。

【0030】

本発明では (C), (D) に加え反応前にあらかじめ炭素繊維 (N) を

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

[式中、(x) は芳香族ジアミン (C)、b は芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル (D)、の重量部の総和を示し、(n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。]

を満足する割合で加え反応を行うことを特徴としている。

【0031】

ここでいう炭素繊維 (N) は先にのべたものと同義である。

【0032】

上記重量比 (n) / (x) が 0.001 より小さいと、ポリマー中からの炭素繊維成分の単離が困難であり好ましくない。また、重量比 (n) / (x) が 100 より大きいと、炭素繊維のポリマーの被覆が十分でなく好ましくない。本発明者らの研究では、上記式 (3) において、 $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ の範囲が好ましく、 $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ の範囲が特に好ましいことが判明している。

【0033】

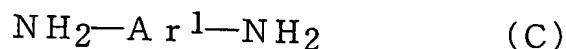
上記の反応は、無溶媒で行うこともできるが、必要に応じて、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、水等の溶媒を用いてもよい。これらの溶媒は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0034】

上記の方法により得られる炭素繊維を含む全芳香族ポリアミドを硫酸 1—メチル—2—ピロリドン、1—シクロヘキシル—2—ピロリドン、ジメチルアセトアミド等、に一度溶解し、過する事で本発明の全芳香族ポリエステルに被覆された炭素繊維を得る事が出来る。

【0035】

[方法2] 下記一般式 (C) (E) の各反応成分 (モノマー) を所定割合で同時に反応させてポリマーを得る方法:



上記一般式 (C) (E) において、 Ar^1 , Ar^2 は、各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を表わし、その詳細は各々全芳香族ポリアミドの説明で述べた Ar^1 , Ar^2 , と同じである。上記一般式 (E) 中の X^1 , X^2 はハロゲンを表わし、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。この中でも反応性、安定性、コストの点で塩素が好ましい。

【0036】

本発明の[方法2]において、各反応成分(モノマー)が下記数式(4)を満足する割合で反応させる。

$$0.8 \leq c/e \leq 1.2 \quad (4)$$

[上記各数式(2-4)中、 c は芳香族ジアミン (C)、 e は芳香族ジカルボン酸ジアルキルハライド (E)、の各モル数である。]

【0037】

上記 c/e が 0.8 より小さい場合や 1.2 より大きい場合には、重合度の十分なポリマーを得ることが困難である。 c/e の好ましい下限は 0.9 以上であり、より好ましくは 0.93 以上、さらに好ましくは 0.95 以上である。また、 c/e の好ましい上限は 1.1 以下であり、より好ましくは 1.07 以下、さらに好ましくは 1.05 以下である。従って、本発明における c/e の最適範囲は $0.95 \leq c/e \leq 1.05$ といえることができる。

【0038】

この[方法2]における反応温度は -20℃ から 100℃ が好ましく、-5℃

から 50℃ がさらに好ましい。-20℃ より温度が低いと反応が進まず、100℃ より温度が高いと原料の分解等の副反応が起こりやすくなるためである。反応時間は温度条件にもよるが、通常は 1 時間から数十時間である。反応は、後述する反応溶媒中で加熱反応させるのが好ましい。

【0039】

反応により生成するハロゲン化水素は塩基性物質により中和して除去し、生成した全芳香族ポリアミドを取り出すことができる。このポリマーを必要により洗浄、精製してもよいが、中和した反応溶液を濃度調整して成形原液として使用することもできる。

【0040】

上記〔方法 2〕では、反応の際、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、水等の溶媒を用いる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】

本発明では (C)、(E) に加え反応前にあらかじめ炭素繊維 (N) を

$$0.001 \leq (n) / (x') \leq 100 \quad (5)$$

〔式中、 x' は芳香族ジアミン (C)、芳香族ジカルボン酸ジアルキルハライド (E) の重量部の総和を示し、 (n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。〕を満足する割合で加え反応を行うことを特徴としている。

【0042】

ここでいう炭素繊維 (N) は先にのべたものと同義である。

【0043】

上記重量比 $(n) / (x')$ が 0.001 より小さいと、ポリマー中からの炭素繊維成分の単離が困難であり好ましくない。また、重量比 $(n) / (x')$ が 100 より大きいと、炭素繊維のポリマーの被覆が十分でなく好ましくない。本発明者らの研究では、上記式 (2-5) において、 $0.01 \leq (n) / (x') \leq 10$ の範囲が好ましく、 $0.01 \leq (n) / (x') \leq 1.0$ の範囲が特に好ましいことが判明している。

【0044】

上記の方法により得られる炭素繊維を含む全芳香族ポリアミドを硫酸1—メチル—2—ピロリドン、1—シクロヘキシル—2—ピロリドン、ジメチルアセトアミド等、に一度溶解し、過する事で本発明の全芳香族ポリエステルに被覆された炭素繊維を得る事が出来る。

【0045】

【発明の効果】

本発明はポリマーにより炭素繊維の表面を被覆することにより炭素繊維と樹脂との組成物を製造するにあたってマトリックス樹脂との親和性を増大させ、ポリマーと炭素繊維複合化の際に物性強化が発現されるものである。

【0046】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0047】

遠心分離：MILLIPORE社製パーソナル遠心機チビタンを用いて行った。

【0048】

炭素繊維を被覆する全芳香族ポリアミドの量：全芳香族ポリアミドで被覆された炭素繊維をリガク社製示差熱走査熱量天秤、TG-8120を用いAir中、昇温速度10℃/minで1500℃まで加熱し全芳香族ポリアミドと炭素繊維の分解に由来する重量減少の比から求めた値である。

【0049】

<参考例1：炭素繊維の酸処理>

昭和電工製社製カーボンナノチューブVGC F1重量部に硫酸30重量部を加えた後、硝酸10重量部をゆっくりと滴化する。滴下が終了した後、70℃の温水浴中で28kHzの超音波にて1時間処理する。反応終了後の溶液を100重量部の水に加え希釈し孔径0.22μmのテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過及び水にて水洗し単離した。

【0050】

<参考例2：炭素繊維のフェニルエステル化>

参考例1にて得られた酸処理された炭素繊維0.1重量部に0.5重量部のフェノールを加え乳鉢にて10分間約60℃で処理したのちに70℃の温水浴中で28kHzの超音波にて10分間処理し、これにジフェニルカーボネート10重量部、ジメチルアミノピリジン0.0061重量部を加え、常圧下200℃で反応を開始した。30分後常圧のまま220℃に昇温し、系内を徐々に減圧した。反応開始から3時間後さらに、昇温、減圧し、反応開始から5時間後、系内の最終到達温度を320℃、真空度を約0.5mmHg (66.7Pa) とし反応により生成したフェノール及びジフェニルカーボネートを系外へゆっくりと除去した。反応終了後残留物にジクロロメタンを加え孔径0.22μmのテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過することで残留したフェノール及びジフェニルカーボネートを除去し0.55重量部の炭素繊維を単離した。

【0051】

<参考例3：炭素繊維の分散処理>

NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 300重量部に昭和電工製炭素繊維 (VGCF) 4.680重量部を加えNETZSCH社製ビーズミル、MINI ZETA (エアー) を用いジルコニウム製の0.8mm径のビーズを使用し2500rpmにて1時間処理し。炭素繊維の分散液を得た。

【0052】

[実施例1]

参考例2で得られた炭素繊維0.52重量部を40重量部のNMP中に加え1.337重量部のテレフタル酸ジフェニル、0.454重量部のパラフェニレンジアミンを加え、200℃にて3時間過熱攪拌した。反応後得られたポリマードープを孔径0.22μmのテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリアミドにて被覆された炭素繊維0.58重量部を単離した。このようにして得られた炭素繊維0.1重量部を100重量部の98%硫酸中に超音波にて分散させ遠心加速度が51000m/s²の遠心分離処理を1分間行ったら得られた沈殿物は0.02重量部であった。示差熱走査熱量天秤による測定

結果炭素繊維を被覆した全芳香族ポリアミドの量は 22.3 wt %であった。

【0053】

[実施例 2]

十分に乾燥した攪拌装置付きの三口フラスコに N-メチルピロリドン 500 重量部、塩化カルシウム 20 重量部、p-フェニレンジアミン 3.406 重量部及び参考例 1 で得られた酸処理後のカーボンナノチューブ 0.5 重量部を常温下で添加し窒素中で溶解した後、攪拌しながらテレフタル酸ジクロリド 6.395 重量部を添加した。最終的に 80℃、60 分反応させたところに水酸化カルシウム 2.3 重量部を添加し中和反応を行った。得られたポリマードープを孔径 0.22 μm のテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリアミドにて被覆された炭素繊維 0.55 重量部を単離した。

【0054】

このようにして得られた炭素繊維 0.1 重量部を 100 重量部の 98% 硫酸中に超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s^2 の遠心分離処理を 1 分間行ったところ得られた沈殿物は 0.01 重量部であった。示差熱走査熱量天秤による測定結果炭素繊維を被覆した全芳香族ポリアミドの量は 19.3 wt %であった。

【0055】

[実施例 3]

パラフェニレンジアミンを 0.227 重量部、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを 0.421 重量部用いたほかは実施例 1 と同様の操作を行った。このようにして得られた炭素繊維 0.1 重量部を 100 重量部の NMP に超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s^2 の遠心分離処理を 1 分間行ったところ得られた沈殿物は 0.01 重量部であった。示差熱走査熱量天秤による測定結果炭素繊維を被覆した全芳香族ポリアミドの量は 33.4 wt %であった。

【0056】

[実施例 4]

参考例 3 で得られた炭素繊維の NMP 分散液 244 重量部を 200℃で 1 時間加熱し分散液中に含まれる水分を十分除去したのち 0.703 重量部のパラフェ

ニレンジアミン、1.330重量部の3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを加え0℃で28kHzの超音波処理を行いアミンの溶解後テレフタル酸ジクロリド2.639重量部加え0℃、28kHzの超音波処理を加えながら60分反応を継続し最終的に80℃、60分同様の超音波条件下反応させたところに水酸化カルシウム0.48重量部を添加し中和反応を行った。得られたポリマードープを孔径0.22μmのテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリアミドにて被覆された炭素繊維3.91重量部を単離した。

【0057】

このようにして得られた炭素繊維1重量部を100重量部のNMPに超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s^2 の遠心分離処理を1分間行ったところ得られた沈殿物は0.005重量部であった。示差熱走査熱量天秤による測定結果炭素繊維を被覆した全芳香族ポリアミドの量は27.7wt%であった。

【0058】

[比較例1]

昭和電工製炭素繊維(VGCF)1重量部を100重量部の98%硫酸中に超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s^2 の遠心分離処理を1分間行ったところ得られた沈殿物は0.08重量部であった。

【0059】

[比較例2]

昭和電工製炭素繊維(VGCF)1重量部を100重量部のNMPに超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s^2 の遠心分離処理を1分間行ったところ得られた沈殿物は0.085重量部であった。

【0060】

各種物性を表1にまとめる。

【0061】

【表 1】

実施例	遠心分離		示差熱走査熱量天秤
	遠心分離に使用した溶媒／量 (重量部)	沈殿し回収された炭素繊維 ／使用した炭素繊維 (重量部) / (重量部)	炭素繊維を被覆する全芳香族ポリ アミドの量 (wt %)
実施例 1	硫酸／100	0.02／0.1	22.3
実施例 2	硫酸／100	0.01／0.1	19.3
実施例 3	NMP／100	0.01／0.1	33.4
実施例 4	NMP／100	0.005／0.1	27.7
比較例 1	硫酸／100	0.08／0.1	—
比較例 2	NMP／100	0.085／0.1	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素繊維と樹脂との組成物を製造する際に、炭素繊維は樹脂、溶剤との接着性、親和性が悪く、当該組成物は機械強度の向上が期待できない。

【解決手段】 樹脂との親和性を向上させるため炭素繊維の表面をマトリックスである樹脂と相溶性の高い樹脂であらかじめ被覆する。被覆する方法として予め表面処理した炭素繊維を樹脂の重合原料段階で添加して重合する。当該方法で得られた炭素繊維及びその製造方法を提供する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月28日
新規登録
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
帝人株式会社